

gegen 14 Stunden und mehr), sondern auch sichere und quantitative Abscheidung beider Metalle, unabhängig von den Mengenverhältnissen derselben.

Bei Anwendung der Methode zur Analyse schwefelhaltiger Producte macht sich das durch Oxydation entstehende Bleisulfat in unliebsamer Weise bemerkbar, dessen Auflösung in Salpetersäure, je nach der dichten Beschaffenheit, oft mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die Analyse selbst.

Ist nun infolge Oxydation von Schwefel, oder durch Doppelumsetzung zwischen Bleinitrat und Kupfersulfat, Bleisulfat entstanden, so versetzt man zunächst mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und erwärmt einige Minuten. Hierdurch wird das dichte Bleisulfat in lockeres Bleihydroxyd umgesetzt. Diese Flüssigkeit giesst man nach und nach in die Platinschale, welche circa 20 ccm erwärmte Salpetersäure enthält und rührt beständig mit der Elektrode um. Das sich zurückbildende Bleisulfat löst sich nun entweder sofort (es hängt dies von der Menge ab) oder zum grössten Theil, sodass der Rest nach kurzem Erwärmen verschwindet. Das Gefäss, in welchem die Umsetzung mit Ammoniak vollzogen wurde, wird zunächst mit wenig Salpetersäure und alsdann mit Wasser gereinigt.

Die oben beschriebene Abänderung ermöglicht nun weiter die Abscheidung grösserer Mengen von Mangansuperoxyd, sowie die Fällung einzelner Metalle, welche, wie beispielsweise das Antimon, bislang nur in geringer Quantität abgeschieden werden konnten. Die sichere und rasche Abscheidung von Superoxyden in grösserer Menge ist weiter werthvoll zur Trennung derselben von anderen Metallen. Ueber diesbezügliche Versuche, sowie über einige andere Neuerungen in der Elektrolyse, hoffe ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Piloty (Berliner Universitäts-Laboratorium) berichten zu können.

Aachen. Anorganisches Laboratorium der techn. Hochschule, Januar 1894.

### 32. Emil Fischer: Ueber den Amidoacetaldehyd III.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. December.

Durch fortgesetzte Methylierung entsteht, wie ich früher gezeigt habe, aus dem Acetalamin als Endproduct ein Salz des  $\beta$ -Acetaltrimethylammoniumhydroxyds und dieses verwandelt sich beim Abdampfen mit starker Salzsäure in den entsprechenden Aldehyd.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 468.

Die Acetalverbindung war schon von Berlinerblau aus Trimethylamin und Chloracetal dargestellt und durch Kochen mit Baryt in eine Base übergeführt worden, welche er ebenfalls als die Trimethylammoniumverbindung des Aldehyds glaubte auffassen zu müssen. Da meine Beobachtungen über die Krystallform und über die Zusammensetzung des Platinsalzes, welches für die Base charakteristisch ist, von denen Berlinerblau's abwichen, so musste ich die Identität beider Verbindungen zweifelhaft lassen. Inzwischen ist eine Arbeit des Hrn. Nothnagel über das Muscarin<sup>1)</sup> (mitgetheilt von Hrn. E. Schmidt) erschienen, welche den gleichen Gegenstand betrifft.

Hier werden die von mir hervorgehobenen Unterschiede der Platinsalze nicht berücksichtigt und beide Basen einfach für identisch erklärt, obschon das Platinsalz der mit Baryt dargestellten Base im Gegensatz zu der von mir beschriebenen Verbindung wiederum wasserfrei befunden wurde. Da hierdurch die Verschiedenheit beider Producte nur noch wahrscheinlicher geworden war, so habe ich durch Hrn. V. Hänisch das Präparat von Berlinerblau darstellen und ins Platinsalz verwandeln lassen. Dabei hat sich nun allerdings ergeben, dass die vermeintlichen Unterschiede nicht existiren. Das so gewonnene Platinsalz enthält, über Schwefelsäure getrocknet, ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 105° entweichen.

Analyse: Ber. Procente: Krystallwasser 5.55.

Gef. » » 5.46.

Ber. für das bei 105° getrocknete Salz Procente: Pt 31.86.

Gef. » » 31.98.

Ferner ist dasselbe nach den Messungen des Hrn. Dr. Rinne, für welchen ich demselben zu bestem Danke verpflichtet bin, auch krystallographisch mit dem früher beschriebenen Salze vollkommen gleich.

Aus dem Acetaltrimethylammoniumhydroxyd entsteht also sowohl durch Säuren, wie durch Basen dasselbe Derivat des Aldehyds. Dass die Verbindung mit dem Muscarin nahe verwandt oder vielleicht identisch sei, wie man nach den Angaben Berlinerblau's noch immer erwarten konnte, ist durch die physiologischen Versuche, welche Nothnagel mittheilt, nicht bestätigt worden. Ich hatte schon vor dem Erscheinen seiner Abhandlung Hrn. Schmiedeberg in Strassburg gebeten, mein Präparat physiologisch zu prüfen, und von ihm sehr bald die Mittheilung erhalten, dass die Wirkung desselben von derjenigen des Muscarins ganz verschieden sei und mehr an diejenige des Cholins erinnere.

Die Constitution des Muscarins ist mithin wieder eine offene Frage. Obschon ich nicht die Absicht habe, dieselbe weiter zu bearbeiten, so glaubte ich doch gerade mit Rücksicht darauf die Structur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 801.

der aus Acetalamin gewonnenen Base möglichst sicher feststellen zu sollen. Wenn diese, wie man nach der Bildungsweise vermuthen kann, als Aldehyd zwischen Cholin und Betaïn steht, so muss sie durch weitere Oxydation in letzteres verwandelt werden können. Das beweist der folgende Versuch, welchen Hr. Walter L. Jennings auf meine Veranlassung ausführte. Auf Grund dieser Beobachtung nenne ich die Verbindung Betaïnaldehyd. Die Oxydation zu Betaïn gelingt leicht mit Hilfe von Silberoxyd. Trägt man in eine 10 procentige, kalt gehaltene Lösung des Chlorids frisch gefälltes Silberoxyd unter Umschütteln ein, so wird zunächst Chlorsilber gebildet, und sobald alles Salz zersetzt ist, beginnt die Oxydation. Wird überschüssiges Silberoxyd angewandt, so ist dieselbe bald beendet. Man erkennt diesen Punkt, indem man eine filtrirte Probe der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung erhitzt, wobei sie klar bleiben muss. Wird dann die filtrirte farblose Lösung mit Salzsäure angesäuert und auf ein geringes Volumen eingedampft, so scheiden sich beim Erkalten ziemlich grosse farblose Prismen von salzsaurem Betaïn ab. Die Menge des reinen Salzes betrug bei einem quantitativen Versuch 75 pCt. vom angewandten salzsauren Aldehyd. Zur Identificirung wurde dasselbe in das Aurochlorat verwandelt, welches die Zusammensetzung  $C_5H_{12}NO_2AuCl_4$  hatte,

Analyse: Ber. Procente: Au 43.07,  
 Gef. » » 43.01,

und mit dem Goldsalz des Betaïns völlige Uebereinstimmung zeigt. Insbesondere schmolzen beide Präparate beim raschen Erhitzen zu gleicher Zeit zwischen  $230-235^{\circ}$  unter starker Gasentwicklung. Für das Betaïnsalz ist früher der Schmp.  $209^{\circ}$  angegeben worden<sup>1)</sup>. Die Abweichung erklärt sich durch die Zersetzung der Substanz. Von einem constanten Schmelzpunkt kann unter diesen Umständen keine Rede sein und übereinstimmende Resultate erhält man auch nur beim raschen Erwärmen.

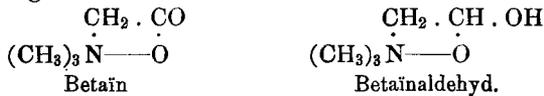
Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt werden, dass man beim Umkrystallisiren des Goldsalzes aus warmem Wasser etwas Salzsäure zufügen muss.

Nach dem Ergebniss der Oxydation gleicht der Betaïnaldehyd vollkommen den gewöhnlichen Aldehyden. Um so auffallender ist die Verschiedenheit im Verhalten gegen Basen. Er kann damit einige Zeit ohne Veränderung gekocht werden, während die einfachen Aldehyde der Fettreihe und ganz besonders auch der nichtmethylirte Amidoaldehyd durch dieselbe Operation rasch zerstört werden. Noch auffälliger ist die Bildung des Betaïnaldehyds aus dem Acetaltrimethylammoniumhydroxyd durch Kochen mit Barytwasser; denn unter den

<sup>1)</sup> Beilstein, Handbuch (3. Aufl.) I, 1197.

gleichen Bedingungen werden die gewöhnlichen Acetale und auch das Amidoacetal nicht in den Aldehyd verwandelt.

Diese grössere Beständigkeit des Betainaldehyds lässt vermuthen, dass er ähnlich dem Betaïn construiert ist, wie die folgenden Formeln andeuten mögen.



Ich bemerke aber ausdrücklich, dass letztere noch experimentell begründet werden muss.

Zersetzung des Benzoylacetalamins und der Hippursäure durch Schwefelsäure. Während der Benzylamidoaldehyd durch rauchende Schwefelsäure allerdings nur zum kleineren Theil in Isochinolin verwandelt wird, liefert das Benzoylacetamin unter denselben Bedingungen ein festes Product, welches aber nicht das erwartete Isocarbostryl ist. Die nähere Untersuchung dieser schon früher erwähnten Beobachtung<sup>1)</sup> hat ein unerwartetes Resultat gegeben. Das Product ist nichts anderes als Benzamid.

5 g Benzoylacetamin wurden in 25 g gut gekühlter rauchender Schwefelsäure eingetragen. Als nach 6stündigem Stehen der Mischung eine Probe Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte, wurde sie in die 6fache Menge eiskalten Wassers eingegossen. Dabei schieden sich 0.8 g Benzoësäure ab. Das Filtrat mit Natronlauge übersättigt und wiederholt mit Aether extrahirt gab 1.5 g Benzamid.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ .

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.  
Gef. » » 69.36, » 5.9, » 11.81.

Die Spaltung des Benzoylacetalamins erfolgt im Sinne des Schemas  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} | \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Was dabei aus dem Acetalrest wird, habe ich nicht ermittelt.

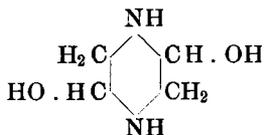
Dieselbe Zerlegung findet auch bei der Hippursäure statt, wenn man sie in der 6fachen Menge rauchender Schwefelsäure löst und dann  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt. Aber die Menge des Benzamids ist hier viel geringer, vielleicht weil dasselbe bei der hohen Temperatur theilweise weiter gespalten wird. Erhalten wurden aus 3 g Hippursäure nur 0.4 g Benzamid.

#### Polymerisation des Amidoacetaldehyds.

Unter dem Einfluss von Bromwasserstoff verwandelt sich der Amidoaldehyd langsam in das Bromhydrat einer krystallisirenden Base, welche die gleiche empirische Zusammensetzung wie der Amidoaldehyd hat, aber sich von demselben durch die Beständigkeit gegen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 765.

Alkalien und Fehling'sche Lösung unterscheidet. Die Structur der neuen Base wurde noch nicht sicher festgestellt, aber ihre Eigenschaften deuten darauf hin, dass sie dem Piperazin verwandt und vielleicht als Dioxyderivat desselben



zu betrachten ist.

Als Ausgangsmaterial für ihre Gewinnung dient das Acetalamin. 1 Th. desselben wird allmählich in 6 Th. kalt gehaltene Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 eingetragen und nach 4stündigem Stehen im Vacuum bei 50—60° bis zum Syrup eingedampft. Derselbe ist schwach braun gefärbt und enthält der Hauptmenge nach bromwasserstoffsäuren Amidoaldehyd. Lässt man dieses Product in Schalen eingegossen über Schwefelsäure stehen, so findet langsam die erwähnte Polymerisation statt. Das Reduktionsvermögen des Syrups wird geringer und schliesslich erstarrt derselbe durch Krystallisation des neuen bromwasserstoffsäuren Salzes. Die Dauer des Processes ist sehr verschieden je nach der Temperatur. Im Sommer bei 25—30° war derselbe in 6—8 Tagen beendet, im Winter brauchte er ebensovielen Wochen und die Ausbeute war erheblich schlechter. Ob das Tageslicht bei dem Vorgang mitwirkt, muss noch durch besondere Versuche ermittelt werden. Wenn der Syrup in einen steifen Krystallbrei verwandelt ist und die Mutterlauge nur noch schwach reducirt, wird die Masse mit Alkohol verrieben und das ungelöste Salz abfiltrirt. Die Ausbeute ist ungefähr gleich der Menge des angewandten Acetalamins.

Zur Reinigung wird das mehr oder weniger braun gefärbte Salz in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und das schwach gelbliche Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich dann der grössere Theil des Bromhydrats als wenig gefärbte Krystallmasse ab. Durch Wiederholung dieser Reinigung wird das Salz in farblosen, glänzenden Prismen erhalten. Dasselbe ist in Wasser besonders in der Hitze sehr leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich und hat über Schwefelsäure getrocknet die empirische Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO} \cdot \text{HBr}$ , welche aber wahrscheinlich verdoppelt werden muss.

Analyse: Ber. Procente: C 17.14, H 4.28, N 10.0, Br 57.14.

Gef. » » 17.86, » 4.41, » 9.86, » 57.03.

Das salzsaure Salz, welches aus dem Bromhydrat durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Chlorsilber hergestellt wurde, besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. Aus der stark concentrirten wässrigen Lösung

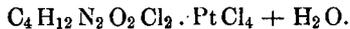
scheidet es sich beim Erkalten in farblosen, manchmal hübsch ausgebildeten kleinen aber compacten Krystallen ab, welche für die Analyse filtrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_2H_5NO \cdot HCl$  oder  $C_4H_{10}N_2O_2 \cdot H_2Cl_2$ .

Procente: Cl 37.17, N 14.7.

Gef. » » 36.93, » 14.36.

Das Chloroplatinat ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer und in Alkohol fast gar nicht löslich. Aus warmem Wasser krystallisirt es in schönen, gelbrothen, schräg abgeschnittenen Prismen oder flachen Tafeln, beim Fällen mit Alkohol dagegen in feinen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat dasselbe die Zusammensetzung



Analyse: Ber. Procente: Pt 35.7.

Gef. » » 35.85, 35.9, 35.89.

Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 140°.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  3.30.

Gef. » » 3.14.

Beim raschen Erhitzen zersetzt es sich gegen 200° unter Dunkel-färbung.

Das Aurochlorat ist ebenfalls in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus Wasser in langen gelben, meist büschelförmig verwachsenen Nadeln.

Zur Bereitung der freien Base wird am besten das Bromhydrat in etwa 10procentiger, kalter, wässriger Lösung mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt. Das Filtrat enthält nicht unbedeutliche Mengen von Silber, offenbar gelöst durch die Base. Zur Entfernung desselben fügt man vorsichtig so lange ganz verdünnte Salzsäure zu, als noch ein Niederschlag entsteht.

Beim Eindampfen des Filtrats fällt dann noch etwas Chlorsilber aus, und schliesslich bleibt ein Syrup, welcher mit absolutem Alkohol ausgelaugt wird. Verdampft man die von etwas anorganischer Substanz filtrirte alkoholische Lösung, so bleibt abermals ein Syrup, welcher aber über Schwefelsäure sehr bald krystallisirt. 5 g bromwasserstoffsäures Salz lieferten 2.3 g dieses Productes, so dass die Ausbeute nahezu der theoretischen Menge entspricht. Zur Reinigung wird die Rohbase mit der 50fachen Menge Essigäther längere Zeit am Rückflusskühler ausgekocht, wobei ein geringer syrupöser Rückstand bleibt. Wird das Filtrat etwa auf  $\frac{1}{4}$  Volumen eingengt, so scheidet sich beim Erkalten die Base in schönen, langen, weissen Nadeln oder Prismen ab. Dieselben sind sehr hygroskopisch und wurden deshalb für die Analyse im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 40.68, H 8.47.

Gef. » » 40.95, » 8.55.

Infolge der hygroskopischen Eigenschaften war die Bestimmung des Schmelzpunktes im Capillarrohr ziemlich schwierig. Derselbe wurde nicht ganz scharf gegen  $83^{\circ}$  gefunden. Die Base ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos. An der Luft zerfliesst sie sehr rasch durch Anziehung von Wasser. Auch in Alkohol ist sie sehr leicht, dagegen in Aether und auch in höchst concentrirter Kalilauge fast gar nicht löslich. Sie reagirt stark alkalisch. Von dem Amidoaldehyd unterscheidet sie sich durch die Beständigkeit gegen Alkalien und Fehling'sche Lösung, wovon sie auch in der Siedehitze garnicht verändert wird. Ebenso widerstandsfähig ist sie gegen Salzsäure oder Bromwasserstoff, mit welchen sie Stunden lang sowohl in verdünnter wie in concentrirter Lösung gekocht werden kann. Leicht wird sie dagegen von salpetriger Säure zerstört; denn versetzt man die Lösung ihrer neutralen Salze mit Natriumnitrit und erwärmt gelinde, so findet eine lebhaftere Entwicklung von Stickstoff statt. Sehr merkwürdig ist ferner das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Trägt man die Base in die 5fache Menge der letzteren ein, so entsteht zuerst das Sulfat als farblose krystallinische Masse. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich dasselbe und nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen ist die Base zum grossen Theil zerstört. Die schwefelsaure Lösung zeigt dann die Reactionen des Amidoaldehyds<sup>1)</sup>; denn sie reducirt sehr stark die Fehling'sche Lösung und bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien, während gleichzeitig Ammoniak frei wird.

Schüttelt man die Lösung der Base in verdünnter Natronlauge mit überschüssigem Benzoylchlorid, so scheidet sich sofort ein Niederschlag ab, welcher nach dem Waschen mit Wasser aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Bei Annahme der Formel  $C_4H_{10}N_2O_2$  für die Base ist diese Verbindung das Dibenzoylderivat.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{18}N_2O_4$ .

Procente: C 66.25, H 5.52.

Gef. » » 65.92, » 5.74.

Sie hat keinen constanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen färbt sie sich gegen  $200^{\circ}$  und schmilzt zwischen  $230-250^{\circ}$  unter totaler Zersetzung. Aus Alkohol krystallisirt sie in sehr kleinen

<sup>1)</sup> Auffallenderweise ist der Amidoaldehyd gegen starke Säuren sehr beständig. Er kann mit rauchender Salzsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure stundenlang auf  $100^{\circ}$  erhitzt werden, ohne eine wesentliche Aenderung zu erfahren, während seine Lösung in verdünnten Säuren sich beim Erwärmen bald gelb, später braun färbt und schliesslich gar keinen Amidoaldehyd mehr enthält.

Nadeln. Sie ist in Wasser, Benzol und Aether ausserordentlich schwer löslich und selbst von heissem Alkohol verlangt sie ungefähr die 500fache Menge. Leichter löst sie sich in heissem Amylalkohol und noch viel besser in heissem Eisessig, woraus sie beim Erkalten rasch in feinen Nadeln ausfällt.

Wegen der leichten Isolirbarkeit ist diese Benzoylverbindung für die Erkennung der Base recht geeignet.

Die Aehnlichkeit der neuen Base mit dem Piperazin, welche aus den vorstehenden Beobachtungen deutlich hervorgeht, erstreckt sich auch auf die physiologische Wirkung.

Sie ist nicht giftig, denn nach einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Prof. von Mering verursacht 1 g des Hydrochlorats beim Kaninchen keine sichtbare Störung des Allgemeinbefindens.

Da endlich die freie Base genau so wie Piperazin bei gewöhnlicher Temperatur Harnsäure löst (in 1 proc. Lösung etwas mehr als die gleiche Menge in kurzer Zeit), so liegt der Gedanke an ihre therapeutische Verwendung nahe.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Lorenz Ach für die Hülfe, welche er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, herzlichen Dank.

### 33. J. Baruch: Ueber die Constitution der Stearolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Auf demselben Wege, auf dem es mir vor Kurzem<sup>1)</sup> gelang, die Constitution der Behenensäure aufzuklären, habe ich dies jetzt auch für die Stearolsäure erreicht<sup>2)</sup>.

Für diese blieb, auch nachdem in ihrer Additionsfähigkeit zu Jod<sup>3)</sup> eine neue Stütze für das Vorhandensein einer dreifachen Bindung gefunden war, immer noch die Frage nach dem Ort der dreifachen Bindung unerledigt, da aus ihren verschiedenen Spaltungsstücken in der Kalischmelze<sup>4)</sup>, bei der Oxydation<sup>5)</sup> u. A. sich verschiedene Auffassungsmöglichkeiten ergaben.

Allerdings kann die Kalischmelze, wegen der vielfach nachgewiesenen Verschiebbarkeit mehrfacher Bindungen bei derselben, einen ausschlaggebenden Werth nicht mehr beanspruchen, und so kommen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 838, 1867.

<sup>2)</sup> Die Ricinstearolsäure wird soeben in derselben Richtung in meinem Laboratorium von Hrn. A. Goldsobel untersucht. Derselbe hat bereits die Ketoricinstearinsäure und deren Oxim dargestellt. Liebermann.

<sup>3)</sup> Liebermann und Sachse, diese Berichte 24, 4116.

<sup>4)</sup> Manasse, diese Berichte 2, 359.

<sup>5)</sup> Overbeck, Ann. d. Chem. 140, 49; Limpach, Ann. d. Chem. 190, 294.